文章编号:1007 - 4252(2021)02 - 0002 - 121

二氧化钛为电子架桥提升有机太阳电池性能

张雅慧,王艳周,张 力,栗军帅*
(兰州大学 物理科学与技术学院,兰州 730000)

摘要: 有机太阳电池活性层内激子扩散长度有限,改善激子分离并减少电子-空穴复合是提升有机太阳电池性能的关键。因此,一种简单的策略被提出,即在有机太阳电池活性层中添加锐钛矿二氧化钛纳米颗粒作为电子桥提升有机太阳电池性能。实验结果表明,添加适量(1.0 wt%)的锐钛矿二氧化钛纳米颗粒后,有机太阳电池的光电转换效率从 2.11% 提升到 3.14%,提高了约 48.8%。进一步的研究表明,电池性能的改善主要归功于添加的锐钛矿二氧化钛纳米颗粒产生的电子桥效应,增强了电池内的激子解离与光捕获,同时减少了电子-空穴复合,从而提升了器件性能。

关键词: 有机太阳电池; 锐钛矿二氧化钛纳米颗粒; 为电子架桥; 激子分离; 电子-空穴复合
中图分类号: O472 **文献标志码:** A

Bridging for electrons bytitanium dioxide to enhance performance of organic solar cells

ZHANG Ya-hui, WANG Yan-zhou, ZHANG Li, LI Jun-shuai*
(School of Physical Science & Technology, Lanzhou University, Gansu 730000, China)

Abstract: Improving exciton separation and reducing electron-hole recombination is key for organic solar cells (OSCs) to achieve high performance because of the limited exciton diffusion length in the normally employed active layers. Thus, a simple strategy of bridging for electrons by adding anatase titanium dioxide nanoparticles (TiO_2 NPs) in the active layer is proposed to enhance the performance of OSCs. It was found that ~ 48.8% increase in power conversion efficiency (PCE), i.e., from 2.11% to 3.14% can be achieved after adding an appropriate amount (1.0 wt%) of anatase TiO_2 NPs. Further investigation confirms that the PCE improvement is mainly attributed to the enhanced exciton separation and reduced electron-hole recombination benefiting from the electron bridge effect played by the added anatase TiO_2 NPs.

Key words: Organic solar cells; Anatase titanium dioxide nanoparticles; Bridging for electrons; Exciton separation; Electron-hole recombination

收稿日期: 2021-04-07; **修订日期:** 2021-04-15
基金项目: 甘肃省自然科学基金资助项目(No. 20JR10RA611); 中央高校基本科研业务费专项资金资助(No. lzujbky-2017-178 和 lzujbky-2017-181).
作者简介: 张雅慧,女,硕士研究生,主要研究方向为有机太阳电池(E-mail: zhangyh2018@lzu.edu.cn).
通信作者: 栗军帅,男,博士,教授,主要研究方向为新能源器件(E-mail: jshli@lzu.edu.cn).

0 引言

有机太阳电池由于成本低、质量轻、制造简单和机械柔性好等优势，显示出巨大的潜力并引起了广泛的关注[1-9]。如今，有机太阳电池光电转换效率(PCE)已超过18%，表现出巨大的商业化潜能[10-12]。目前，体异质结因其能够形成互穿网络，被广泛应用于有机太阳电池中[13-17]。然而，体异质结有机太阳电池的活性层厚度与激子扩散长度之间的矛盾是限制其性能提升的关键[18-22]。因此，改善激子分离，增强光捕获和减少电子-空穴复合在提高器件性能方面起着重要作用。

为了解决激子扩散长度和活性层厚度之间的矛盾，有机太阳电池通常采用等离子体共振、光学晶体和光散射等光管理方案来增强光捕获，从而提高短路电流密度[23,24]。然而，由于其制造程序复杂，阻碍了光管理的工业化发展[25]。因此，探索低成本且简便的方法来提高有机太阳电池的性能至关重要。二氧化钛(TiO_2)常作为有机太阳电池的电子传输层，来提高器件的电子传输和电子收集效率，因其合适的带隙、优异的环境稳定性、高的载流子迁移率和简单的制备工艺等诸多优势[26-33]。然而，用TiO_2纳米颗粒来修饰活性层以增强有机太阳电池性能的研究较少。

受TiO_2电子传输层和光管理方案对有机太阳电池性能提升的启发，本文提出了一种简单的实验策略，即通过TiO_2纳米颗粒作为电子桥的方式增强有机太阳电池的激子解离、载流子输运和光捕获、降低电子-空穴的复合，从而提升器件的光电转换效率。

1 实验部分

1.1 锐钛矿 TiO_2 纳米颗粒的合成

本文采用水热法制备TiO_2纳米颗粒[34]，首先将20 mL的乙醇和10 mL的钛酸丁酯混合搅拌30 min。之后将40 mL的NH4Cl水溶液以50 μL/s的速率缓慢地滴入混合溶液中并将其在室温下搅拌15 min，期间，用盐酸和氨水维持混合溶液的pH = 7。然后将混合溶液转移到不锈钢高压釜的聚四氟乙烯内衬中，将其放入电热鼓风干燥箱内，在120 ℃的温度下放置12 h。冷却至室温后，将其进行清洗、干燥和研磨。最后放入真空高温管式炉内在500 ℃的温度下烧结1 h得到实验所需的锐钛矿TiO_2纳米颗粒。

1.2 有机太阳电池的溶液配置

活性层溶液的制备:

对照样品:在500 μL的氯苯中加入10.0 mg的P3HT和7.0 mg的$PC_{61}BM$并在70 ℃下水浴搅拌5.5 h，并将其超声0.5 h。

实验样品:在500 μL的氯苯中加入10.0 mg的P3HT和7.0 mg的$PC_{61}BM$并在70 ℃下水浴搅拌5.5 h，将10 μL的TiO_2氯苯溶液(0.5 ~ 5.0 mg/mL)加入上述溶液中，并将其超声0.5 h。

阳极缓冲层溶液的制备:配置PEDOT:PSS与二甲基亚砜体积比为100:5的混合溶液，然后在室温下搅拌4 h。阴极缓冲层溶液的制备:称取适量乙酰丙酮锆粉末，将其与无水乙醇配置成1 mg/mL的乙酰丙酮锆乙醇溶液并在室温下搅拌4 h。

1.3 有机太阳电池的制备

首先通过乙醇、丙酮、异丙醇和乙醇分别对ITO玻璃进行20 min的超声清洗。将ITO玻璃和有机太阳电池所需溶液转移至充满氩气的手套箱内，将阳极缓冲层溶以3000转/分的转速旋涂到ITO玻璃上，之后在120 ℃下退火10 min。然后在阳极缓冲层上以800转/分的转速旋涂活性层溶液，在100 ℃下退火15 min。接着在活性层上滴加阴极缓冲层溶液，以3000转/分的转速旋涂，并将其在100 ℃下退火5 min。最后，在真空度为5×10^{-4} Pa条件下，以热蒸发的方式蒸镀Al电极，完成有机太阳电池的制备。

1.4 实验所需仪器

采用激发波长为532 nm的显微拉曼光谱仪(Jobin-Yvon Horiba HR800)、透射电子显微镜(TEM，Tecnai G^2 F30)和X射线衍射仪(XRD，X'Pert Philips)对合成的TiO_2纳米颗粒的微观结构进行表征。扫描电子显微镜(SEM，Hitachi S-4800)可观察器件的横截面情况。用UV/VIS/NIR分光光度计(Shimadzu UV-3600)测试了样品的吸收光谱。通过电化学工作站(CHI660E)可得到器件的电化学阻抗谱(EIS)，该过程处于无光状态下，频率范围为

0.1–10^5 Hz，交流电压为 10 mV。利用 keithley2400 型精密光源测量仪，在模拟 AM 1.5 G 光照（100 mW/cm^2）条件下测量了有机太阳电池的光伏性能。用荧光分光光度计（RF-5301pc）表征样品的光致发光（PL）光谱。

2　结果和讨论

2.1　锐钛矿 TiO_2 纳米颗粒的表征分析

图 1 为锐钛矿 TiO_2 纳米颗粒的相关分析表征，其中（a）为锐钛矿 TiO_2 纳米颗粒的 XRD 图谱，图中的衍射峰与锐钛矿 TiO_2 的标准卡片（JCPDS#21-1272）一一对应并且无杂峰[35]。此外，尖锐的衍射峰表明锐钛矿 TiO_2 纳米颗粒具有良好的结晶性。由 Debye-Scherrer 公式（1）计算的锐钛矿 TiO_2 纳米颗粒的平均晶粒尺寸约为 18.2 nm。

$$D = K\gamma / B\cos\theta \qquad (1)$$

式中：K 为 Scherrer 常数，γ 为 X 射线波长，B 为衍射峰半高宽，θ 为布拉格衍射角。

图（b）是锐钛矿 TiO_2 纳米颗粒的拉曼光谱。从图中可以观察到 144、395、516 和 638 cm^{-1} 附近都有明显的峰出现，其峰位与锐钛矿 TiO_2 的振动峰位相对应，这说明 TiO_2 的晶型为锐钛矿结构。

锐钛矿 TiO_2 纳米颗粒的（$\alpha h\nu$）^{2}-$h\nu$ 图（α 是吸收系数，h 是普朗克常数，ν 是频率），即光学带隙图如图（c）所示，通过 UV-VIS-NIR 分光光度计可得知锐钛矿 TiO_2 纳米颗粒的光学带隙（E_{opt}）约为 3.18 eV，与文献报道一致[36]。

图（d）是锐钛矿 TiO_2 纳米颗粒的 TEM 和高分辨 TEM 表征图。从图中可以看出，锐钛矿 TiO_2 纳米颗粒的粒径相对均匀，其粒径约为 15-20 nm，与由公式（1）得到的 18.2 nm 的结果基本一致。由高分辨 TEM（图（d）插图）可知，相邻平面之间的晶格间距约为 0.35 nm，与锐钛矿 TiO_2 结构的（101）生长方向的晶面相对应。上述分析表明合成的样品为锐钛矿 TiO_2 纳米颗粒。

2.2　锐钛矿 TiO_2 纳米颗粒的表征分析

图 2 为有机太阳电池横截面的 SEM 图。从图中可以观察到界面分层明晰，这表明有机太阳电池各层薄膜的成膜质量良好，层与层之间的接触较为平滑，有利于层间接触。

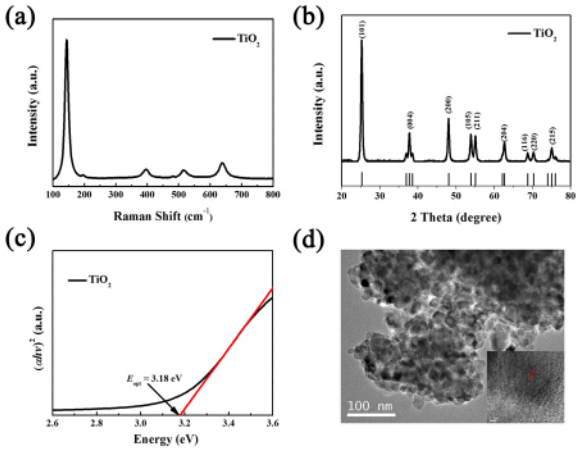

图 1　锐钛矿 TiO_2 纳米颗粒的（a）XRD 图谱；（b）拉曼光谱；（c）光学带隙图和（d）TEM 表征

Fig. 1 (a) XRD pattern; (b) Raman spectrum; (c) Optical band gap and (d) TEM characterization of anatase TiO_2 NPs

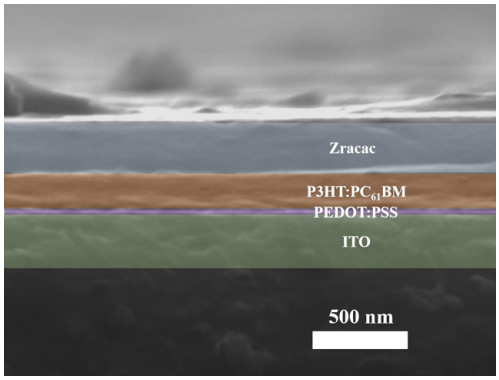

图 2　有机太阳电池横截面的 SEM 图

Fig. 2 SEM of cross section of OSC

添加锐钛矿 TiO_2 纳米颗粒后的器件结构示意图如图 3.3（a）所示[37-40]，该结构为 ITO/PEDOT:PSS /P3HT: $PC_{61}BM$: 锐钛矿 TiO_2 纳米颗粒/ZrAcac/Al。图（b）的能带结构图表明，锐钛矿 TiO_2 纳米颗粒的导带底位于-4.2 eV 左右，与 P3HT: $PC_{61}BM$ 的 LUMO 能级（-3.3 eV 和-3.9 eV）相匹配，从-3.3 eV 到-3.9 eV 再到-4.2 eV 的能级排列更有利于电子从 P3HT: $PC_{61}BM$ 到 TiO_2 的转移。同时锐钛矿 TiO_2 纳米颗粒的高载流子迁移率以及其在活性层中扮演的电子桥角色，促进了电子的输运，减少了电子-空穴的复合[41]。

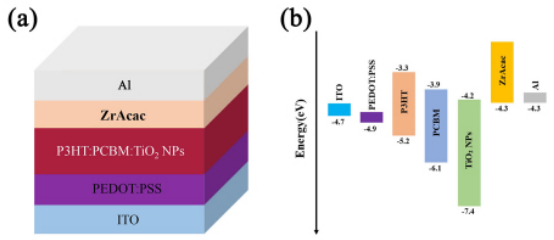

图 3 (a) 有机太阳电池的器件结构示意图;(b) 能带结构图
Fig. 3 (a) Device architecture of the OSC; (b) Energy diagram of the components

图 4(a) 是在 AM 1.5 G 光照下测试的五种不同添加条件下有机太阳电池的 J-V 特性曲线,相应电池的光电特性参数如表 1 所示,其中包括短路电流密度(J_{sc})、开路电压(V_{oc})、填充因子(FF)、光电转换效率(PCE)、串联电阻(R_s)以及并联电阻(R_{sh})。从图表中可以看出,添加了 1.0 wt% 的锐钛矿 TiO_2 纳米颗粒的电池性能达到最优,其特征参数为 J_{sc} = 13.64 mA/cm^2、V_{oc} = 0.54 V、FF = 42.80%、R_s = 14.58 Ω·cm^2、R_{sh} = 144.74 Ω·cm^2、PCE = 3.14%。与对照器件的性能相比,PCE 提高了约 48.8%。随着 TiO_2 纳米颗粒添加量的继续增加,器件的性能逐渐降低。添加了 5.0 wt% 的 TiO_2 纳米颗粒器件的 PCE 降为 2.44%。这是由于 TiO_2 纳米颗粒添加过多导致的团聚造成的,纳米颗粒的团聚增加了活性层内的缺陷,造成电子-空穴复合的增多,从而降低有机太阳电池的性能。

为了进一步解释在活性层中添加锐钛矿 TiO_2 纳米颗粒后,有机太阳电池器件性能提高的原因,图(b)展示了优化器件和对照器件的净电流密度与有效电压(J_{net}-V_{eff})的关系曲线。其中 J_{net} 是在黑暗中和 AM 1.5 G 下的电流密度之差。V_{eff} 是在 J_{net} = 0 时施加的偏压和电压之差。J_{net}/J_{sat}(J_{sat}:J_{net} 的饱和值)比值可用于表征短路条件下激子分离和电荷收集的效率[42]。从图中可知,对比器件和优化器件的 J_{net}/J_{sat} 比值分别为 66.64% 和 76.53%。对于添加了锐钛矿 TiO_2 纳米颗粒的有机太阳电池而言,较高的 J_{net}/J_{sat} 比值表明了更有效的激子分离和电子提取,从而导致较高的 J_{sc}。这可以归功于添加的锐钛矿 TiO_2 纳米颗粒所产生的电子桥效应。

图(c)为对比器件与优化器件的 EIS 图。图中的半圆直径表征器件的电荷转移阻抗[43]。可以看出,添加锐钛矿 TiO_2 纳米颗粒的器件具有更小的直径,这意味着比对比器件更小的电荷转移阻抗和更容易的载流子转移。这可以归功于锐钛矿 TiO_2 纳米颗粒作电子桥的策略。

电荷转移/复合动力学可由稳态 PL 光谱表征。图(d)是优化样品与对照样品的稳态 PL 图谱。与对照样品相比,添加了锐钛矿 TiO_2 纳米颗粒的 P3HT:$PC_{61}BM$ 薄膜发光峰强度显著降低,表明了更有效的光电子猝灭、更低的电子-空穴复合以及更容易的电子转移。

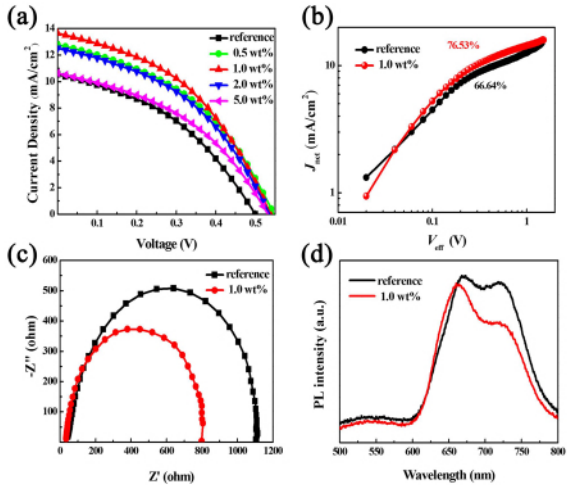

图 4 (a) 不同质量分数的锐钛矿 TiO_2 纳米颗粒添加条件下有机太阳电池的电流-电压(J-V)曲线;有机太阳电池对比器件和优化器件的(b) J_{net}-V_{eff} 特性曲线和(c) EIS 图谱;(d) 对照样品和优化样品的 PL 光谱
Fig. 4 (a) The current density-voltage (J-V) curves of the OSCs with different anatase TiO_2 NPs addition conditions; (b) J_{net}-V_{eff} characteristic curves of the optimized OSC and control device; (c) EIS characterization of the OSC with 1.0 wt% anatase TiO_2 NPs addition and relevant control; (d) Steady-state PL spectra of the optimized sample and control sample

表 1 光照条件下加入不同质量分数的锐钛矿 TiO_2 纳米颗粒的有机太阳电池参数汇总
Table 1 Photovoltaic parameters for OSCs with different mass fraction of anatase TiO_2 NPs under illumination.

Sample	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (V)	FF (%)	R_s (Ω·cm^2)	R_{sh} (Ω·cm^2)	PCE (%)
reference	10.53	0.50	40.16	21.29	133.71	2.11
0.5wt%	12.78	0.54	41.97	16.40	137.70	2.93
1.0wt%	13.64	0.54	42.80	14.58	144.74	3.14
2.0wt%	12.51	0.54	42.37	16.39	144.36	2.84
5.0wt%	11.39	0.52	41.39	18.02	133.65	2.44

P3HT: $PC_{61}BM$ 共混膜的吸收光谱（添加锐钛矿 TiO_2 纳米颗粒样品和未添加样品）如图 5（a）所示。从图中可以看出，锐钛矿 TiO_2 纳米颗粒的加入增强了 P3HT: $PC_{61}BM$ 共混膜的光吸收，表明活性层的光捕获得到了改善。为了进一步分析其光学机理，研究了锐钛矿 TiO_2 纳米颗粒对器件电场强度的影响。图（b）和（c）是在波长为 500 nm 处优化器件和对照器件的横截面电场强度分布[44]。可以观察到，在器件的 P3HT: $PC_{61}BM$ 共混膜中添加锐钛矿 TiO_2 纳米颗粒后，电场强度增强，与图（a）相对应，其中表面等离子体增强了 TiO_2 纳米颗粒周围的电场，光散射增加了光程长度。

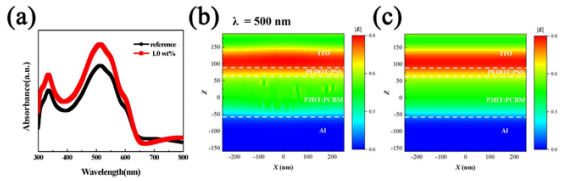

图 5　（a）添加了 1.0 wt% 的锐钛矿 TiO_2 纳米颗粒样品与对照样品的吸收光谱；添加 1.0 wt% 的锐钛矿 TiO_2 纳米颗粒器件（b）和对比器件（c）在 λ = 500 nm 时的电场强度横截面分布

Fig. 5 (a) Light absorption of P3HT: $PC_{61}BM$ blend films with and without anatase TiO_2 NPs addition. Distribution of the electric field strength in the cross-section of the devices (b) with and (c) without anatase TiO_2 NPs addition, respectively (λ = 500 nm)

2　结论

总之，该工作展示了一种通过在活性层中添加锐钛矿 TiO_2 纳米颗粒作电子桥，减少电子-空穴复合，促进激子分离，改善光捕获，加速电子转移，从而提升有机太阳电池性能的简单策略。研究表明，优化后器件的 J_{sc}，V_{oc} 和 *FF* 使 PCE 较对比器件提高了约 48.8%，获得了 3.14% 的性能。因此，本文将锐钛矿 TiO_2 纳米颗粒加入到有机太阳电池的活性层中，为提高器件的激子分离和减少电子-空穴复合提供了一条有效的途径。

参考文献：

[1] Fu X M, Xu L M, Li J X, et al. Flexible solar cells based on carbon nanomaterials [J]. Carbon, 2018, 139: 1063-1073.

[2] Gao J H, Gao W, Ma X L, et al. Over 14.5% efficiency and 71.6% fill factor of ternary organic solar cells with 300 nm thick active layers [J]. Energy & Environmental Science, 2020, 13(3): 958-967.

[3] Hilal M and Han J I. Development of flexible, stable, and efficient inverted organic solar cells harvesting light in all directions [J]. Electrochimica Acta, 2019, 326: 134985.

[4] Kaçuş H, Biber M, Aydoğan Ş. Role of the Au and Ag nanoparticles on organic solar cells based on P3HT: PCBM active layer [J]. Applied Physics A-Materials Science & Processing, 2020, 126(10): 817.

[5] Lei T, Peng R X, Song W, et al. Bendable and foldable flexible organic solar cells based on Ag nanowire films with 10.30% efficiency [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(8): 3737-3744.

[6] Liao X F, He Q N, Zhou G Q, et al. Regulating favorable morphology evolution by a simple liquid-crystalline small molecule enables organic solar cells with over 17% efficiency and a remarkable J_{sc} of 26.56 mA/cm^2 [J]. Chemical Materials, 2021, 33(1): 430-440.

[7] Song JS, Bo Z S. Planar copolymers for high-efficiency polymer solar cells [J]. Science China-Chemistry, 2019, 62(1): 9-13.

[8] Song W, Fan X, Xu B G, et al. All-solution-processed metal-oxide-free flexible organic solar cells with over 10% efficiency [J]. Advanced Materials, 2018, 30(26): 1800075.

[9] Sun R, Guo J, Sun C K, et al. A universal layer-by-layer solution-processing approach for efficient non-fullerene organic solar cells [J]. Energy & Environmental Science, 2019, 12(1): 384-395.

[10] Cui Y, Yao H F, Zhang J Q, et al. Single-junction organic photovoltaic cells with approaching 18% efficiency [J]. Advanced Materials, 2020, 32(19): 1908205.

[11] Lin Y, Firdaus Y, Isikgor F H, et al. Self-assembled monolayer enables hole transport layer-free organic solar cells with 18% efficiency and improved operational stability [J]. ACS Energy Letters, 2020, 5(9): 2935-2944.

[12] Liu Q S, Jiang Y F, Jin K, et al. 18% Efficiency organic solar cells [J]. Science Bulletin, 2020, 65(4): 272-275.

[13] Dericiler K, Alishah H M, Bozar S, et al. A novel method for graphene synthesis via electrochemical process and its utilization in organic photovoltaic devices [J]. Applied Physics A-Materials Science & Processing, 2020, 126(11): 904.

[14] Liu H, Gao H Z, Lin J,et al. Self-assembled bulk heterojunctions from integral molecules with nonconjugately linked donor and acceptor units for photovoltaic applications [J]. Sustain Energy Fuels, 2020, 4(7): 3190-3210.

[15] Ren J,Niu M S, Guo X Y, et al. Bulk-heterojunction with long-range ordering: C_{60} single-crystal with incorporated conjugated polymer networks [J]. Journal of the American Chemical Society, 2020, 142(3): 1630-1635.

[16] Yu G, Gao J,Hummelen J C, et al, Polymer photovoltaic cells: enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions [J]. Science, 1995, 270(5243): 1789-1791.

[17] Choi Y, Lee B H, Kim H. Bicontinuous network of electron donor-acceptor composites achieved by additive-free sequential deposition for efficient polymer solar cells [J]. Current Applied Physics, 2020, 20(6): 760-764.

[18] Halls JJ M, Walsh C A, Greenham N C, et al. Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks [J]. Nature, 1995, 376(6540): 498-500.

[19] Li Y L, Wang J, Zhang W J, et al. A simple and efficient device configuration applicable in high-performance solar cells with limited material requirements [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2019, 52(43): 435501.

[20] Chen X Y, Wang J, Qin S C,et al. Wedge-shaped semiconductor nanowall arrays with excellent light management [J]. Optics Letters, 2017, 42(19): 3928.

[21] 周文静,史伟民,伍 丽等. CuPc/C_{60}薄膜太阳能电池的制备及膜厚对其光电性能的影响 [J]. 功能材料与器件学报, 2009, 15(05): 507-510.

[22] Wang K,Murahari P, Yokoyama K, et al. Temporal mapping of photochemical reactions and molecular excited states with carbon specificity [J]. Nature Materials, 2017, 16(4): 467-473.

[23] Xie B M, Xie R H, Zhang K, et al. Self-filtering narrowband high-performance organic photodetectors enabled by manipulating localized Frenkel exciton dissociation [J]. Nature Communications, 2020, 11(1): 2871.

[24] Zhang J, Kan B, Pearson A J, et al. Efficient non-fullerene organic solar cells employing sequentially deposited donor-acceptor layers [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(37): 18225-18233.

[25] Shao P F, Chen X Y, Guo X, et al. Facile embedding of SiO_2 nanoparticles in organic solar cells for performance improvement [J]. Organic Electronics, 2017, 50(51): 77-81.

[26] Liu T, Luo Z H, Chen Y Z,et al. A nonfullerene acceptor with a 1000 nm absorption edge enables ternary organic solar cells with improved optical and morphological properties and efficiencies over 15% [J]. Energy & Environmental Science, 2019, 12(8): 2529-2536.

[27] 罗欣莲,蓝 鼎,万发荣等. NPC 太阳电池的 TiO_2 薄膜结构的研究 [J]. 功能材料与器件学报, 2003, (04): 385-390.

[28] Park S H,Jin I S, Ahn H, et al. Non-halogenated additive engineering for morphology optimization in environmental-friendly solvent processed non-fullerene organic solar cells [J]. Organic Electronics, 2020, 86(11): 105893.

[29] Pei J, Hao Y Z,Lv H J, et al. Optimizing the performance of TiO_2/P3HT hybrid solar cell by effective interfacial modification [J]. Chemical Physics Letters, 2016, 644(2): 127-131.

[30] Frankenstein H,Leng C Z, Losego M D, et al. Atomic layer deposition of ZnO electron transporting layers directly onto the active layer of organic solar cells [J]. Organic Electronics, 2019, 64(1): 37-46.

[31] Keskin A V, Gençten M, Bozar S, et al. Preparation of anatase form of TiO_2 thin film at room temperature by electrochemical method as an alternative electron transport layer for inverted type organic solar cells [J]. Thin Solid Films, 2020, 706(14): 138093.

[32] Tran V H, Khan R, Lee I H, et al. Low-temperature solution-processed ionic liquid modified SnO_2 as an excellent electron transport layer for inverted organic solar cells [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2018, 179(6): 260-269.

[33] Wu M C, Chan S H, Lee K M,et al. Enhancing the efficiency of perovskite solar cells using mesoscopic zinc-doped TiO_2 as the electron extraction layer through band alignment [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(35): 16920-16931.

[34] Yu L, Yang X F, He J,et al. One-step hydrothermal method to prepare nitrogen and lanthanum co-doped TiO_2 nanocrystals with exposed {001} facets and study on their photocatalytic activities in visible light [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 637(20): 308-314.

[35] Khan J, Rahman N U, Khan W U,et al. Multi-dimensional anatase TiO_2 materials: synthesis and their application as efficient charge transporter in perovskite solar cells [J]. Solar Energy, 2019, 184(8): 323-330.

[36] Jesus V H, Sandrine C,Antonieta G M, et al. Effects of metal doping (Cu, Ag, Eu) on the electronic and optical

behavior of nanostructured TiO_2 [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 710(21): 355-363.

[37] Corcoles L, Abad J, Padilla J, et al. Wavelength influence on the photodegradation of P3HT: PCBM organic solar cells [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2015, 141(10): 423-428.

[38] Gupta S K, Pali L S, Garg A. Impedance spectroscopy on degradation analysis of polymer/fullerene solar cells [J]. Solar Energy, 2019, 178(2): 133-141.

[39] Mousavi S L, Sheini F J, Sabaeian M, et al. Enhanced solar cell performance of P3HT: PCBM by SnS nanoparticles [J]. Solar Energy, 2020, 199(5): 872-884.

[40] Tzounis L, Gravalidis C, Papamichail A, et al. Enhancement of P3HT: PCBM photovoltaic shells efficiency incorporating core-shell Au@ Ag plasmonic nanoparticles [J]. Materials Today: Proceedings, 2016, 3(3): 832-839.

[41] Wu Z H, Zhang W J, Xie C D, et al. Bridging for carriers by embedding metal oxide nanoparticles in the photoactive layer to enhance performance of polymer solar cells [J]. IEEE Journal of Photovoltaics, 2020, 10(5): 1353-1358.

[42] Wang Y Z, Zhang Y H, Zhang L, et al. Enhanced performance and the related mechanisms of organic solar cells using Li-doped SnO_2 as the electron transport layer [J]. Materials Chemistry and Physics, 2020, 254(16): 123536.

[43] Qin S C, Yao T H, Guo X, et al. MoS_2/Ni_3S_4 composite nanosheets on interconnected carbon shells as an excellent supercapacitor electrode architecture for long term cycling at high current densities [J]. Applied Surface Science, 2018, 440(14): 741-747.

[44] Wu Z H, Wang Y Z, Zhang Y H, et al. Enhanced performance of polymer solar cells by adding SnO_2 nanoparticles in the photoactive layer [J]. Organic Electronics, 2019, 73(10): 7-12.